

PCT/PTG 20 DEC 2004



BEST AVAILABLE COPY

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

REC'D 27 JUN 2003

WIPO PCT

Aktenzeichen: 102 27 779.6

Anmeldetag: 21. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Studiengesellschaft Kohle mbH,
Mülheim an der Ruhr/DE

Bezeichnung: Monodisperse, magnetische Nanokolloide ein-
stellbarer Größe und Verfahren zu deren Herstellung

IPC: H 01 F, C 12 N

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 02. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Hobinger

Monodisperse, magnetische Nanokolloide einstellbarer Größe und Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ein- und mehrmetallische, magnetische Kolloid-Partikel (z. B. Fe, Co, Fe/Co) mit einer ohne Separationsschritt (wie z. B. magnetische Trennung) zwischen 2 nm und ca. 15 nm einstellbaren mittleren Partikelgröße und einer engen Verteilung der Partikelgrößen (Standardabweichung maximal 1,6 nm) sowie ein Verfahren zur deren Herstellung. Der Vorteil der neuen Materialien liegt in ihrer hohen Sättigungsmagnetisierung sowie in ihrer besonderen Eignung zu Herstellung von hocheffizienten Ferrofluiden mit niedriger Metallkonzentration und geringer Viskosität.

Magnetische Nanokolloide sind begehrte Werkstoffe zur Produktion von Magnetofluiden. Diese finden in der Technik Anwendung als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluiddichtungen (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetische Levitationslager) und zur magneto-optischen Informationsspeicherung. Anwendungen im medizinisch-pharmazeutischen Bereich sind beispielsweise magnetische Marker kranker Zellen und die magnetische Zellseparation in biologischen Proben, ferner die Lokalapplikation von Medikamenten.

Durch herkömmliche Herstellungsmethoden wurde bisher nur eine ungenügende Monodispersität der nanoskopischen Magnetteilchen erreicht (Fig. 1). Dieser Mangel führt zu einer für viele Anwendungen unbefriedigenden Magnetisierung des konventionellen Materials (Kurve B in Fig. 3). Sofern nach speziellen Methoden monodisperse magnetische Partikel erzeugt werden können [V.F. Puentes, K. Krishnan, and A.P. Alivisatos, *Topics in Catalysis*, 19, 145, 2002], ist die geringe Ausbeute für praktische Anwendungen unbefriedigend.

Zur Herstellung kolloidaler Magnetmetalle, insbesondere von nanoskopischem Fe, Co, Ni, sind verschiedene Verfahren bekannt, z. B. die Salzreduktion (G. Schmid (Ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, 1994, EP 423 627 DE 4443 705 und USP 5,620,584), die thermische, photochemische und sonochemische

Zersetzung von Metall-Carbonylen und Nitrosylkomplexen [K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. A. Cichowlas in: W. Moser (Ed.), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, Chapter 8, pag. 197, Academic Press, 1996; V. Bastovoi, A. Reks, L. Suloeva, A. Sukhotsky, A. Nethe, H.-D. Stahlmann, N. Buske und P. Killat, Konferenzmaterial: 8. ICMF Timisoara (1998)] sowie die Reduktion von Salzen bzw. die Zersetzung von Carbonylverbindungen in mizellaren Lösungen (O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S. P. Solodovnikov, I. M. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* 275, 1997, 426). Diese Methoden führen jedoch immer zu nanoskopischen Magnetmetallkolloiden mit breiter Partikelgrößenverteilung (vgl. Figur 1). Diese eignen sich nur beschränkt für die oben genannten Anwendungsgebiete, weil eine breite Partikelgrößenverteilung bei magnetischen Materialien nur eine ungenügende Aufmagnetisierung zulässt, d.h. der Anstieg der Magnetisierungskurve ist für praktische Zwecke zu gering (B in Fig. 3).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Magnetofluide mit hoher Sättigungsmagnetisierung für industrielle Anwendungen zu produzieren. Zwar konnten T. Händel, H.-D. Stahlmann, A. Nethe, J. Müller, N. Buske und A. Rehfeld (PCT/DE97/00443) durch Anwendung spezieller, korrosionsinhibierender Tenside und Eindampfen der erhaltenen Dispersion ein Magnetofluid von bis zu 35% Volumenkonzentration ferromagnetischer Komponente herstellen, das eine Sättigungsmagnetisierung von > 100 mT aufweist; dieser Syntheseweg führt jedoch keineswegs zu Magnetpartikeln mit der gewünschten Monodispersität. Außerdem müssen diese Magnetofluide in hohen Konzentrationen angewandt werden und ergeben mithin sehr zähflüssige Ferrofluide. Einen anderen Weg, monodisperse Co-Teilchen mit einer engen Größenverteilung aus Dispersionen mit großer Sättigungsmagnetisierung zu erhalten, beschritten M. Hilgendorff, B. Tesche und M. Giersig (Aust. J. Chem. 2001, 54, S. 497 - 501), unter Anwendung der magnetischen Separation. Nach dieser Methode gewinnt man zuerst Co-Kolloide mit einer breiten Größenverteilung, woraus ein bestimmter Bereich durch die magnetische Separation herausgefiltert werden muss. Dadurch wurde die Ausbeute an gewünschtem Material sehr gering. Nach C. Petit, A. Taleb und M. P. Pileni (J. Phys. Chem. B, Vol. 103 (11), 1999, S. 1805 - 1810) erhält man monodisperse Co-Kolloid-Partikel durch Reduktion von Co-

Salzen in inversen Mizellen mit NaBH_4 . Dieses Material ist jedoch stark mit Borverbindungen verunreinigt und deshalb für eine industrielle Anwendung wenig geeignet. In WO 99/41758 sind ein- und mehrmetallische magnetische Kolloidpartikel der Größe bis zu 20nm beschrieben, deren Oberfläche mit Edelmetallen vor Korrosion geschützt ist. Gegenstand dieser Erfindung ist jedoch ausschließlich die antikorrosive Behandlung von vorgefertigten Magnetmetallkolloiden. Die Herstellung der dazu eingesetzten Magnetmetallpartikel war ausschließlich nach bekannten Verfahren erfolgt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ohne zusätzlichen Separationsschritt (wie z. B. Zentrifugieren oder magnetische Trennung) monodisperse, magnetische Nanokolloide von einstellbarer Größe herzustellen, aus denen mit Dispergiermitteln Dispersionen von hoher Sättigungsmagnetisierung für die genannten Anwendungsgebiete erzeugt werden können.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass durch Zersetzung, z. B. durch Thermolyse, Photolyse oder sonochemisch, von niedervalenten Verbindungen, wie Metallcarbonyl- oder Metallolefin-Verbindungen, von für die Bildung von ferromagnetischen Partikeln geeigneten Metallen, z. B. Fe, Co, Ni, in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung von Metallen der Gruppe 13, wie z. B. Trialkyl-Aluminium- oder Alkyl-Aluminiumhydrid-Verbindungen, magnetische Nanokolloide mit sehr enger Größenverteilung (Standardabweichung laut TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie) = max. 1,6 nm) erhalten werden (s. Fig. 2), deren mittlere Partikelgröße zwischen 2 nm und ca. 15 nm, mindestens aber bis ca. 10,5 nm einstellbar ist. Die Magnetisierungskurve (A in Fig. 3) einer erfindungsgemäß hergestellten Dispersion von 10nm Cobalt-Partikeln zeigt eine Magnetisierung von 11,6 mT bei einer Konzentration von nur 0,6 Vol.-% Cobalt. Die Einstellung der mittleren Partikelgröße wird durch den Alkylrest und die Konzentration der metallorganischen Verbindung gesteuert. Werden Mischungen niedervalenter Verbindungen von unterschiedlichen Metallen eingesetzt, entstehen mehrmetallische Magnetpartikel (Legierungspartikel).

Bei jeweils gleichem molaren Verhältnis von Co : Al von ca. 10:1 ergibt die Thermolyse von Co-Carbonyl in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ eine Co-Partikelgröße von 10 nm, in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eine solche von 6 nm und in Gegenwart von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ eine von 3,5 nm. Verändert man bei $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ das molare Verhältnis von Co : Al im Ansatz von 12:1 auf 0,5:1 verändert sich die Partikelgröße von 10 auf 5,4 nm

Die so erhaltenen magnetischen Nanopartikel von wahlweise 2 nm bis 15 nm, mindestens aber bis 10,5 nm Größe lassen sich in isolierter Form einsetzen oder mit Hilfe von Dispergiermitteln (z.B. Korantin SH der Fa. BASF oder Sarcosyl der Fa. Merck) kolloidal in Lösung bringen und in Form von Magnetofluiden weiter verwenden. Ohne damit ihre Anwendungsbereiche einschränken zu wollen, seien folgende Beispiele genannt: Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluiddichtungen (flüssiger O-Ring), Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetische Levitationslager) sowie die magneto-optische Informationsspeicherung z. B. in Compact- und Minidisks. Nach Aufbringung einer zellverträglichen Schicht (z.B. Gold, cf. WO 99/41758) auf die Partikeloberfläche eignen sie sich ferner zur magnetischen in-vitro Markierung von Zellen und können zur magnetischen Separation markierter Zellen in biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medikamenten eingesetzt werden. Die Monodispersität der erfindungsgemäß hergestellten magnetischen Nanopartikel ist für sämtliche Anwendungsgebiete von entscheidendem Vorteil.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken:

Beispiele:

Beispiel 1: Co-Kolloide einheitlicher Größe (10 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 12 : 1)

3 g (17,55 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,73 g = 0,88ml (1,435 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine

magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluss erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildete sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 67,85 Gew.-% Co und 0,98 Gew.-% Al und hat eine Partikelgröße von $10 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ (siehe Figur 2).

Beispiel 2: Co-Kolloide einheitlicher Größe (6 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 10 : 1)

3,4 g (20 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,228 g = 0,3 ml (2 mmol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildete sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 69,20 Gew.-% Co und 2,21 Gew.-% Al und hat eine Partikelgröße von $6,15 \text{ nm} \pm 1,57 \text{ nm}$.

Beispiel 3: Co-Kolloide einheitlicher Größe (3,5 nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 10 : 1)

3,4 g (20 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,144 g = 0,19 ml (2 mmol) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110 °C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 34,50 Gew.-% Co und 8,44 Gew.-% Al und hat eine Partikelgröße von 3,5 nm \pm 0,72 nm.

Beispiel 4: Co-Kolloide einheitlicher Größe (5,4 nm) aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch Thermolyse in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Co : Al = 1:2)

3,64 g (21,3 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 15,62 g (42,60 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300ml Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 130 °C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150 °C erhöht. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung ohne Niederschlag. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die resultierende Lösung mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH

(Firma BASF) versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid erhalten wurde. Es enthält 9,05 Gew.-% Co und 8,76 Gew.-% Al; 65,10 Gew.-% C; 10,18 Gew.-% H und hat eine Partikelgröße von $5,4 \text{ nm} \pm 1,0 \text{ nm}$.

Beispiel 5: Fe-Kolloide einheitlicher Größe (10,5 nm) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Thermolyse in Gegenwart von $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (Atomverhältnis Fe : Al = 10 : 1)

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) 0,88 ml (0,73 g, 2 mmol) $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ in 300 ml Toluol gelöst und anschließend 2,7 ml (3,92 g, 20 mmol) flüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zugegeben. Für 6 h auf 110°C wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren (keine magnetische Rührung) bis zum Rückfluss erhitzt, anschließend die Badtemperatur zunächst für 1 h auf 130°C gebracht und danach noch für 1 h auf 150°C erhöht. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur lässt man die erhaltene Suspension über Nacht weiterrühren. Unter Verfärbung nach tiefbraun bildet sich eine Dispersion und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Nach Abdekantieren des Lösemittels wurden die Fe-Partikel durch Zugabe des Dispergiermittels N-Lauroylsarcosin-Na-Salz (Sarcosyl der Firma Merck) in Toluol rezeptisiert und man erhält ein langzeitstabiles Fe-Magnetofluid der Größe $10,5 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$.

Beispiel 6: Monodisperses Co-Kolloid (3,4nm) durch Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$

3,42 g (20 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 250 ml Kolben bei Raumtemperatur mit 2 g einer 50%igen Lösung von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ (7 mmol) in Toluol versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 5 h auf 110°C bis zum Rückfluss erhitzt. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung nach tiefbraun eine klare Lösung und ein nahezu schwarzer Niederschlag. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert. Die

Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der verbleibende Rückstand (Co-Partikel) wurde mit 1 ml (0,89 g, 2,5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 30 ml Toluol versetzt, wobei ein vollständig klares, tief schwarzbraun gefärbtes Co-Magnetofluid der Größe $3,4 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$ erhalten wurde.

Beispiel 7: Vergleichsbeispiel: Co-Kolloide nach herkömmlicher Methode

3 g (17,55 mmol Co) festes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben bei Raumtemperatur in 300 ml Toluol unter Zugabe von 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) gelöst. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wurde die resultierende Lösung 4 h auf 110°C bis zum Rückfluß erhitzt und anschließend die Badtemperatur für 1 h auf 150°C erhöht. Hierbei bildet sich unter Gasentwicklung und Verfärbung eine tiefschwarz-braune Reaktionsmischung. Die Reaktion ist vollständig, wenn keine weitere Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und weiteren 16 h Rühren erhält man das Co-Magnetofluid mit einer breit gestreuten Co-Partikelgrößenverteilung zwischen 1.8 und 15 nm (Fig. 1).

Beispiel 8 Monodisperses Ni-Kolloid ($2,5 \pm 0,8 \text{ nm}$) durch Thermolyse von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in Gegenwart von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$

0,275 g (1 mmol Ni) festes $\text{Ni}(\text{COD})_2$ werden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einen 500 ml Kolben in 300 ml Toluol bei Raumtemperatur mit 0,228 g = 0,3 ml (2 mmol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ versetzt. Unter Rühren (keine magnetische Rührung) wird die resultierende Lösung 4 h auf 110°C bis zum Rückfluss erhitzt. Hierbei bildet sich eine tiefbraunschwarze Reaktionsmischung. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt und von allem Flüchtigen im Vakuum (10^{-3} mbar) befreit. Der verbleibende Rückstand (Ni-Partikel) wird mit 2 ml (1,77 g, 5 mmol) des Dispergiermittels KorantinSH (Firma BASF) in 50 ml Toluol versetzt, wobei ein tief schwarzbraun gefärbtes Ni-Magnetofluid der Partikelgröße von $2,5 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ erhalten wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Magnetpartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnetpartikel durch Zersetzung von niedervalenten Verbindungen der Metalle der Magnetpartikel in Gegenwart einer metallorganischen Verbindung eines Metalls der Gruppe 13 erzeugt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erzeugten Magnetpartikel eine mittlere Partikelgröße zwischen 3 und 15 nm und eine Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung von maximal 1,6 nm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, wobei die mittlere Partikelgröße durch Art und Konzentration der eingesetzten metallorganischen Verbindung eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei als metallorganische Verbindung eine Organoaluminiumverbindung eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, wobei als niedervalente Verbindungen solche des Eisens, Cobalts oder Nickels oder Mischungen davon eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Carbonylverbindungen des Eisens, Cobalts oder Nickels eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei Olefinverbindungen des Eisens, Cobalts oder Nickels eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei als Organoaluminiumverbindung ein Aluminiumtrialkyl oder ein Alkyl-Aluminiumhydrid eingesetzt wird.

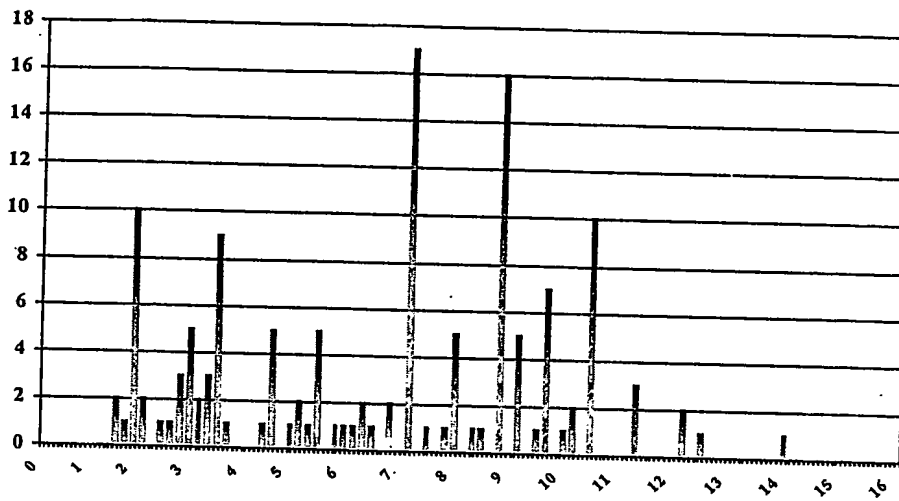
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Zersetzung durch Thermolyse erfolgt
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Zersetzung durch Photolyse oder sonochemisch erfolgt.
11. Ein- oder mehrmetallische Magnetpartikel mit einer durch TEM bestimmbaren mittleren Partikelgröße zwischen 2 und 15 nm und einer Partikelgrößenverteilung mit einer Standardabweichung von maximal 1,6 nm.
12. Magnetpartikel nach Anspruch 11, die Eisen, Cobalt oder Nickel enthalten.
13. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 11 bis 12 zur Herstellung von Magnetofluiden mit hoher Sättigungsmagnetisierung mit Hilfe von Dispergiermitteln.
14. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 11 bis 12 nach Aufbringung einer zellverträglichen Beschichtung als magnetische Zellmarkierung.
15. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 11 bis 12 zur magnetischen Zellseparation.
16. Verwendung der Magnetpartikel entsprechend Anspruch 11 bis 12 zur magnetooptischen Informationsspeicherung.

Zusammenfassung:

Monodisperse, ein- und mehrmetallische Magnetpartikel mit einer einstellbaren mittleren Partikelgröße zwischen 2 und 15 nm und einer engen Verteilung der Partikelgrößen bei einer Standardabweichung von maximal 1,6 nm sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien. Diese Materialien dienen in isolierter Form oder dispergiert in Lösung u. a. als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluidichtungen (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetisches Levitationslager), zur magnetooptischen Informationsspeicherung und ferner zur magnetischen Markierung von Zellen und deren Separation in biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medikamenten.

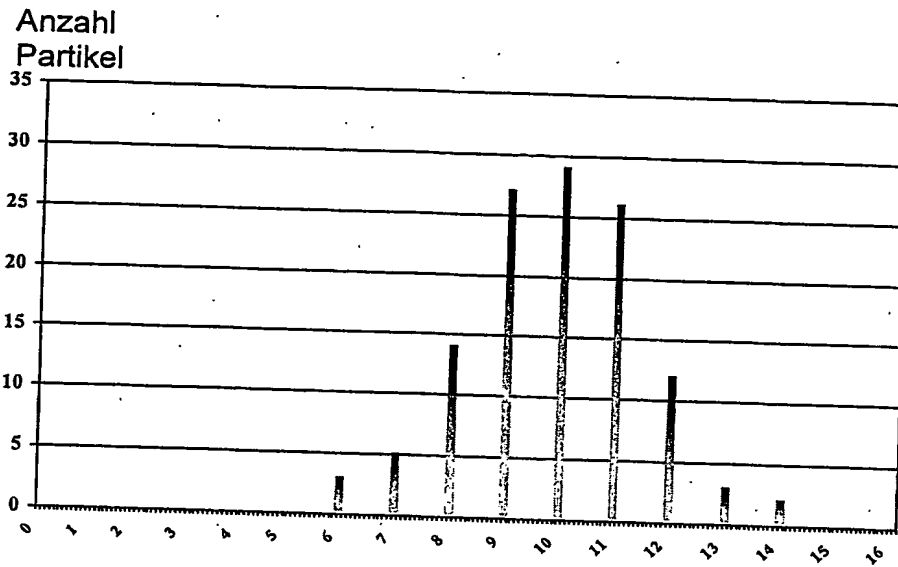
Figur 1/3

Anzahl
Partikel



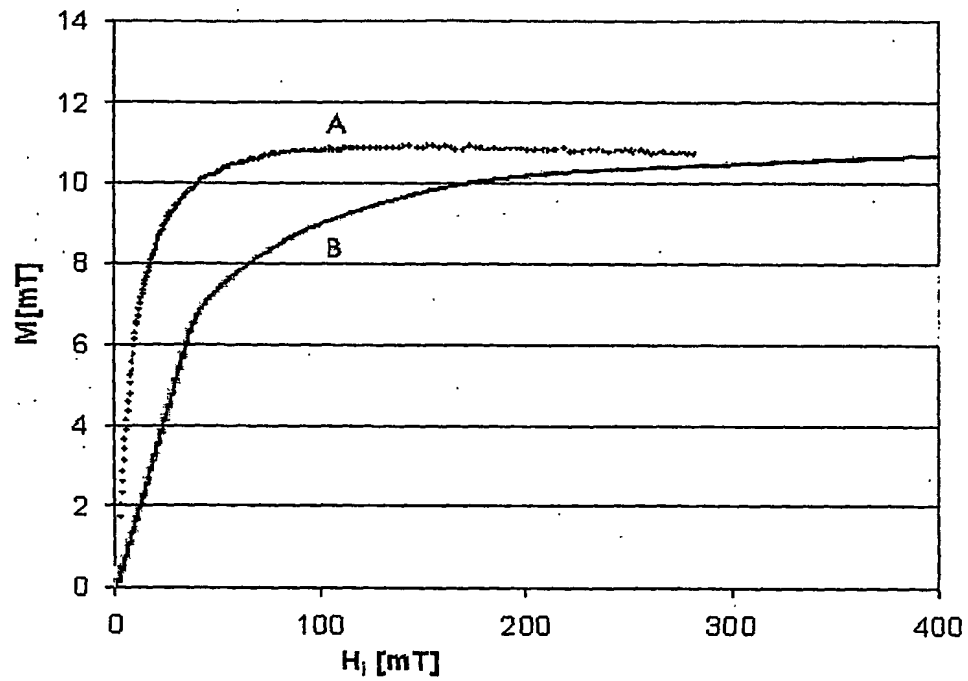
Übliche Partikelgrößenverteilung nach dem Stand der Technik
(aus Vergleichsbeispiel 6 für ein Co-Magnetofluid)

Figur 2/3



Partikelgrößenverteilung des erfindungsgemäßen Co-Magnetfluid
(Beispiel 1)

Figur 3/3



- A) Magnetisierungskurve eines erfindungsgemäß hergestellten 10 nm Co- Magnetofluids
- B) Magnetisierungskurve eines herkömmlichen 10 nm Co- Magnetofluids

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.